

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-199957

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl. C08F214/18
C08F 2/08
C08F 2/44
G03G 9/087

(21)Application number : 04-362160

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

(72)Inventor : SHIRAISHI KEIKO
YAMASHITA YUJI

(54) PRODUCTION OF RESIN PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain resin particles useful as a dry-type toner by polymerization between fluorovinyl monomer(s) and nonfluorovinyl monomer(s) in a hydrophilic organic liquid in the presence of a polymer dispersant.

CONSTITUTION: The objective resin particles can be obtained by polymerization, in a hydrophilic organic liquid (e.g. methyl alcohol) in the presence of a polymer dispersant soluble to the organic liquid (e.g. acrylic acid, α -cyanoacrylic acid), between (A) at least one kind of fluorovinyl monomer (pref. bearing SO₂ group) soluble to the organic liquid but hardly soluble or swellable in the organic liquid for the polymer therefrom and (B) at least one kind of nonfluorovinyl monomer (e.g. styrene, o-methylstyrene).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199957

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/18		9166-4 J		
2/08	MBB	7442-4 J		
2/44	MCS	7442-4 J		
			G 0 3 G 9/ 08	3 2 1
				3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数4(全 15 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-362160

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 白石 桂子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 山下 裕士

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 樹脂粒子の製造方法

(57)【要約】

【構成】 含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを分散共重合させる。好ましくは、フッ素を含有しないビニル単量体を重合させ、更に含フッ素ビニル単量体を添加して重合させる。また、-SO₂単位を有する含フッ素ビニル単量体を用いること、あるいは含フッ素ビニル単量体をアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加することは非常に好ましい。

【効果】 本方法によると、小粒径で粒子径分布の狭いフッ素含有共重合体を得られ、該粒子からは、高画質化を達成することができ、しかもオフセットによる地汚れがなく、定着ローラーへの巻き付きもないトナーが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しない含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを加えて重合することを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 フッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種を重合させ、該重合系に更に含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種を添加して重合を進行させることを特徴とする請求項1記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項3】 前記含フッ素ビニル単量体が $-SO_2$ 基を有するものである請求項1又は2に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項4】 前記含フッ素ビニル単量体がアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加される請求項1又は2に記載の樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は樹脂粒子の製造方法に関し、更に詳しくは乾式トナー用として有用なフッ素系共重合体樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しないビニル単量体の少なくとも1種を加えて重合する、いわゆる、分散重合法は知られており、この重合法によると小粒径で且つ粒径分布の狭い球状樹脂粒子が得られる。

【0003】このような小粒径で且つ粒径分布の狭い球状粒子は、例えば、電子写真感光体や静電記録体などの上に形成された静電潜像（静電荷像）を現像するための乾式トナー用として有用である。即ち、分散重合法で製造した樹脂粒子を親水性有機液体中に分散された状態で着色し、乾燥して得られる小粒径トナーは、高画質化を達成し得るものとして期待されている。

【0004】と言うのは、従来のトナーの一般的な製造方法、即ち樹脂、染料、帯電制御剤を熔融混練し、機械式あるいは空気衝突式の粉碎機にて粉碎、分級を行なう方法で製造されたトナーにおいては、特に小粒径で狭い粒度分布のものを得ようとした場合、生産能力や収率が著しく低下し、コスト高になるのはもちろん、粒径を小さくする程、帯電制御剤の分散不均一によるトナー帯電特性不良が発生するし、また粉碎で得られた粒子の表面形状はかなり突起物が多く、キャリアあるいはトナー薄膜化用部材への融着が生じ易くなるという欠点があるためである。

【0005】なお、粉碎工程を必要としない重合法によ

る製造方法としては、着色顔料及び帯電制御剤を内部に含有する核体粒子を形成する懸濁重合法もあるが、この方法では小粒径で且つ粒度分布の狭いものを安定的に製造することが困難であり、分級工程を必要とするので、小粒径トナー製造用には適さない。

【0006】一方、電子写真では、静電潜像をトナーで現像し、紙などに転写した後定着するが、その際の定着方法としては、加熱された定着ローラーの間に紙を通す定着法が一般的である。定着の際、トナーの一部が定着ローラーに付着し画像を汚すオフセット現象や、黒ベタ部の多い画像で定着後に定着ローラーと紙が分離されずに巻き付いてしまう現象が生じることがある。それらの現象を防ぐために、定着ローラーに離型剤としてシリコンオイルを塗布する方法があるが、そのためにはオイルタンクを備えなければならない。しかし、オイルタンクを備えることは近年の省スペース化の傾向に反している。そこで、定着ローラーにオイルを塗布するのではなく、トナー自体に離型性を持たせることによって、定着ローラーとトナーが定着された紙との離型性を高める方法の開発が盛んである。

【0007】トナーへ離型性を付与するには、混練粉碎法によるトナーでは、ポリエステル、ポリプロピレン等の離型性にすぐれた樹脂を混練分散する方法で得られる。一方、重合法によるトナーでは、粉碎混練法に添加したような樹脂を重合で取り込むことは困難であるが、粒子表面に付着させることは可能である。しかし、粒子表面に付着させる作業とそのための装置が必要であり、時間とコストがかかるという欠点がある。

【0008】なお、離型性樹脂を用いなくても、重合性単量体の組成や架橋成分を限定することにより、トナーに離型性をもたせる方法もある（特開昭63-309968号、特開昭59-218459号公報）。この方法によれば、重合だけの作業でオフセットは防止できるが、巻き付きも併せて防止できるような離型性を持たせることはできない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから明らかのように、分散重合法により得られる樹脂粒子は、小粒径トナー用として非常に有用なものであるが、離型性及び流動性の面で満足されるものではない。本発明者らは、先に十分な離型性及び流動性を持つものとするには、樹脂粒子中、特にその表面にフッ素が含まれるものとすれば良いことを見出した（特願平3-203960号）。ただ、含フッ素ビニル単量体からの重合体はガラス転移点が高いものが多く、高い定着エネルギーを要する場合が多くなったり、あるいは価格が高いという難点がある。

【0010】従って、本発明の目的は、上記課題が解決された、即ち、十分な離型性及び流動性を有し、乾式トナーとしたときにオフセットと巻き付きの両方を防止でき

るものが得られる、小粒径で且つ粒子径分布の狭い樹脂粒子を安定して得ることができる樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しない含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを加えて重合することを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供され、また該方法において、フッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種を重合させ、該重合系に更に含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種を添加して重合を進行させることを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供され、更に前記含フッ素ビニル単量体が-SO₂基を有するものであるか、又はアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加することとした前記樹脂粒子の製造方法が提供される。

【0012】本発明の方法により製造される樹脂粒子は、小粒径で且つ粒子径分布の狭いものであるが、ここで言う狭い粒子径分布とは、コールターマルチサイザー（コールターエレクトロニクス社製）において100μmのアパチャーチューブを用いた時、アパチャーカレント等の設定はオートマチックで測定した際の（3万個以上のカウント値）体積平均粒子径（ d_v ）と個数平均粒子径（ d_n ）の比が $1.00 \leq (d_v/d_n) \leq 1.15$ の範囲の粒子径分布を意味する。特に小粒径且つ狭粒子径分布のトナーを得るという観点から、本発明の方法において、重合終了後の粒子径分布が $d_v/d_n \leq 1.10$ のものを得るのが好ましい。また、 d_v は1~20μmのものを得るのが好ましく、特に $d_v < 10\mu m$ の粒子から高解像度の画像再現に適したトナーを得ることができる。このような小粒径且つ狭粒子径分布の樹脂粒子が本発明方法により、容易に得られる。

【0013】以下、本発明の樹脂粒子の製造方法について、詳しく説明する。本発明の樹脂粒子の製造方法は、親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しない含フッ素ビニル単量体とフッ素を含有しないビニル単量体の各々の少なくとも1種を加えて重合することを特徴とする。本発明方法には、あらかじめ、目的の粒子径よりは小さいが粒子径分布の狭い重合体を利用して、前記の系にて成長させる反応も含まれる。成長反応に利用する単量体は、種粒子を製造したものと同一単量体でもまた別の単量体でも良いが、重合体は親水性有機液体に溶解してはならない。

【0014】本発明においては、種粒子の形成時及び種粒子の成長反応時に用いる単量体の希釈剤として、且つ

生成重合体粒子の分散媒として、親水性有機液体が用いられる。該有機液体は、原料ビニル単量体を溶解し、しかも生成重合体粒子を溶解しないものである。このような液体としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類などが挙げられる。これらの有機液体は1種若しくは2種以上の混合物を用いることができる。

【0015】なお、アルコール類及びエーテルアルコール類以外の有機液体で、上述のアルコール類及びエーテルアルコール類と併用することで、有機液体の生成重合体粒子に対して溶解性を持たせない条件下で種々SP値を変化させ、重合条件を変え、生成される粒子の大きさ、種粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することが可能である。この場合の併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブromエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セルソルブアセテート等のエステル類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン等の硫黄、窒素含有有機化合物類；その他水も含まれる。

【0016】上記、親水性有機液体を主体とした溶媒に、SO₄²⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、その他の無機質イオンが存在した状態で重合を行なってもよい。また、重合開始時、重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ、生成する重合体粒子の平均粒子径、粒子径分布、乾燥条件などを調節することができる。

【0017】本発明において、粒子製造時に使用される高分子分散剤の適当な例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等の酸類；水酸基を含有する

アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等；ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等；ビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類；ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子又はその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体；ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン系；並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類が挙げられる。

【0018】また、上記親水性モノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のベンゼン核を有するもの、その誘導体又はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体などとの共重合体；更には、架橋性モノマー例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼンなどとの共重合体も使用可能である。

【0019】これらの高分子分散剤は、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種及び種粒子の製造か成長粒子の製造により適宜選択されるが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で、重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反発を高めるために、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものが選ばれる。しかし、あまり分子量が高いと、液粘度の上昇

が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。また、先に挙げた高分子分散剤の単量体を一部、目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも、安定化には効果がある。

【0020】一般に種粒子製造時の高分子分散剤の使用量は、目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、通常は親水性有機液体に対し、0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。高分子分散剤の濃度が低い場合には、生成する重合体粒子は比較的大粒径のものが得られ、濃度の高い場合には、小粒径のものが得られるが、10重量%を越えて用いても小粒径化への効果は少ない。

【0021】また、これら高分子分散剤と共に、無機化合物微粉末、界面活性剤を併用しても、生成重合体粒子の安定化及び粒子径分布の改良を更に高めることができる。これらの高分子分散剤及び必要に応じて添加される無機微粉末、顔料、界面活性剤は、種粒子の製造の際に必要なのはもちろんであるが、成長反応の際に粒子同士の合一を防ぐ目的で、添加するビニル単量体溶液や種粒子分散液に存在させて、重合を行なっても良い。

【0022】初期に生成する粒子は、親水性有機液体中と重合体粒子表面に平衡を保った分配された高分子分散剤によって安定化されるが、未反応のビニル単量体が親水性有機液体中にかなり存在する場合は、いくぶん膨潤され粘着性を持ち、高分子分散剤の立体的反発力に打ち勝って凝集してしまう。更に、極端に親水性有機液体に対して単量体の量が多い場合は、生成する重合体が完全に溶解してしまい、重合がある程度進行しないと析出してこない。この場合の析出の状態は粘着性の高い塊状物を形成する様式をとる。従って、粒子を製造する時の単量体の親水性有機液体に対する量は、おのずと制限されることになり、親水性有機液体の種類によって多少異なるが、およそ100重量%以下、好ましくは50重量%以下が適当である。

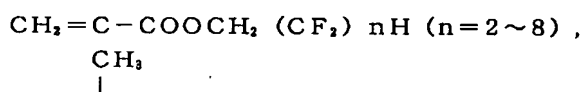
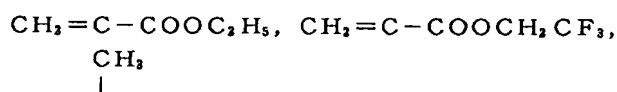
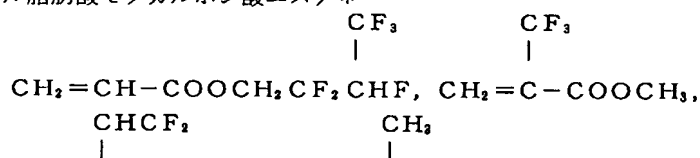
【0023】本発明においては、原料単量体として、フッ素を含有しないビニル単量体と含フッ素ビニル単量体とが使用される。本発明において使用されるフッ素を含有しないビニル単量体は、親水性有機液体に溶解可能なものであり、その具体例としては、例えば、下記のものが挙げられる。これら単量体は単独で、又は相互の2種以上の混合物で、あるいはこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との混合物で使用される。

【0024】スチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - t - e - r - t -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレ

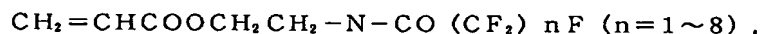
ン、 n -ノードデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル

*ル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類など。

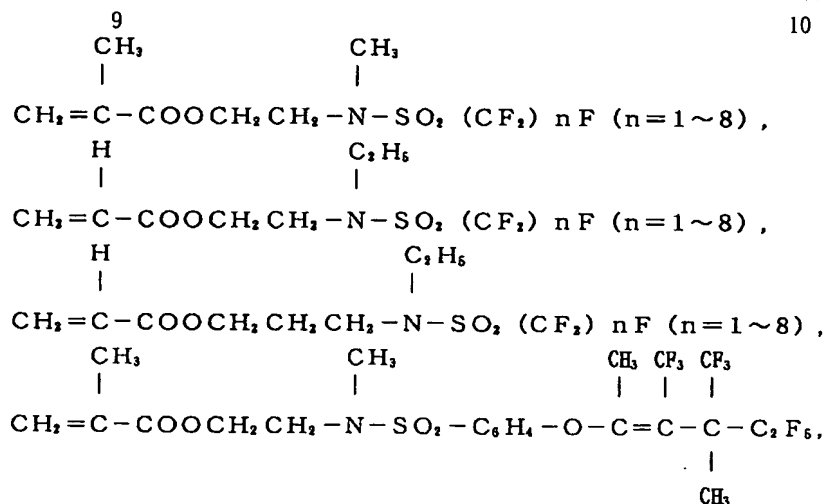
【0025】また、本発明で使用する含フッ素ビニル単量体としては、例えば以下のものが挙げられる。

$$\begin{aligned} & \text{CF}_2=\text{CF}_2, \text{CH}_2=\text{CF}_2, \text{CH}_2=\text{CHF}, \text{CHF} \\ & =\text{CHF}, \text{CH}_2=\text{CF}-\text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3, \\ & \text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3, \text{CCl}_2=\text{CF}_2, \text{CFC l}=\text{CH} \\ & _2, \text{CFC l}=\text{CF}_2, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n \\ & \text{H} (n=2\sim 8), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCF}_3, \text{CH}_2 \\ & =\text{CF}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{F}, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC} \\ & \text{H}_2\text{CF}_2\text{CHF CF}_3, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2(\text{C} \\ & \text{F}_2)_n, \text{CHF}_3, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_n \\ & \text{H} (n=2\sim 8), \end{aligned}$$


$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHOCO}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ ($n=1\sim 8$), $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CClF}=\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot$, CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$,


$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCOC}_n\text{F}_{2n+1}, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{F}_{2n+1} \quad (n=1\sim 3), \text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$$
$$_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3 \quad (n=1\sim 8),$$

【0026】特に $-SO_2$ 基を持つものとしては、次のものが挙げられる。



【0027】また、本発明においては、重合性の二重結合を2個以上有するいわゆる架橋剤を存在させて重合し、架橋重合してもよい。この場合、好ましく用いられる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、などのジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を持つ化合物などが挙げられ、これらは単独又は混合物などで用いられる。

【0028】このように架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行なった場合には、生成する重合体粒子の内部が架橋されたものとなる。また、一方で成長反応に用いるビニル単量体溶液に上述の架橋剤を含有させた場合には、粒子表面が硬化された重合体が得られる。

【0029】本発明においては、平均分子量を調節することを目的として、連鎖移動定数の大きな化合物を共存させて重合を行なってもよい。このような化合物としては、例えばメルカプト基を持つ低分子化合物や四塩化炭素、四臭化炭素などが挙げられる。

【0030】本発明で使用する重合開始剤としては、使用される溶媒に可溶の通常のラジカル開始剤が使用される。例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化化合物系開始剤、過硫酸カリウムのような過硫酸化合物系開始剤あるいはこれにチオ硫酸ナトリウム、アミン等を併用した系などが用いられている。重

合開始剤濃度はビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0031】重合は親水性有機液体に高分子分散剤を完全に溶解した後、1種又は2種以上のビニル単量体、重合開始剤等を添加し、反応槽内の流れが均一になるような速度で攪拌しながら、用いた開始剤の分散速度に対応した温度に加熱して行なう。なお、重合初期の温度が生成する粒子径に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、開始剤を少量の溶媒に溶解して投入するのが望ましい。更に、この時の重合開始剤濃度を一定の範囲に制限することにより、初期に生成する核体粒子を安定に合成することができる。重合開始時の濃度は好ましくは0.1重量%以下であり、より粒子を安定化させ再現性良く合成するためには、0.05%以下であることが好ましい。

【0032】初期に形成された核の成長速度を早めるために、また高重合率域まで反応を進め、所望の分子量の重合体を得るために、核形成後、系に存在する未反応のビニル単量体に対して0.1重量%以上の開始剤を添加し、重合反応を進めることが必要である。もちろん、追加する開始剤は、核体形成時に用いたものと同一であっても、また違っても、あるいは2種以上混合して用いても良い。重合の際には窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体にて反応容器の空气中酸素を十分に追い出す必要がある。もし、酸素パージが不充分であると微粒子が発生し易い。

【0033】重合を高重合率域で行なうには、5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行なうことにより重合速度を速めることができる。

【0034】本発明においては、原料単量体として、フッ素を含まないビニル単量体の少なくとも1種と、含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とが用いられるが、粒子が形成され、成長していく過程で含フッ素ビニル単量体を添加することが好ましい。なお、重合が終了して

いる重合液中含フッ素ビニル単量体を添加して、再び重合を始めるということも可能である。樹脂粒子中にフッ素が含まれることは粒子の表面エネルギーを下げ、離型性、流動性などに優れた効果を発揮する。

【0035】分散重合においては、重合初期の粒子の核生成時のビニル単量体の組成が、分散剤濃度、溶媒種などとともに、粒子径分布にかなり影響を与える。そして、初期に形成された分布が重合終了時の分布を決めるという点のため、初期に粒径分布を制御することは大切である。一般的に分散重合法によると、他の重合法と比較して粒径分布は狭くなる。ところが、含フッ素ビニル単量体が初期から存在すると、粒子径分布が広がり、更には安定性が悪くなり、凝集体となる場合がある。そのため、含フッ素ビニル単量体は、粒子の核が生成し粒子径がある程度まで成長し、安定になっている状態の時に添加することが望ましい。核生成時以降に添加された含フッ素ビニル単量体は、未反応のビニル単量体との共重合体となり、離型性を持った共重合体として粒子中に存在する。しかし、未反応のビニル単量体が少ない場合は、含フッ素ビニル単量体の重合体として存在し、粒子中に同量の離型性重合体を存在させるためには、高価な含フッ素ビニル単量体をより多く必要とする。そのため、含フッ素ビニル単量体は、未反応のビニル単量体が存在する重合液に添加するか、あるいは他のビニル単量体とともに、添加することが望ましい。

【0036】このようにして重合された粒は、離型性をもたせることが可能である。しかし、含フッ素ビニル単量体はその重合体のガラス転移点が高いものが多く、全体がフッ素を含んだ均一の共重合体となると、定着エネルギーが高くなる場合がある。ところが、 $-SO_2$ を持つ含フッ素ビニル単量体を添加することにより、新たに重合された共重合体は添加前の共重合体と相溶しない。そのため、粒子中及び粒子表面に、トナーとしたときに定着し易い部分と、オフセット及び巻き付き防止に効果のある部分とが共存し、定着を阻害することなく効果を発揮する。この方法によれば、含フッ素ビニル単量体以外のビニル単量体の選択範囲が広がり、他の手段を用いなくても、低温定着でオフセットの発生しないトナーが得られる。

【0037】 $-SO_2$ を持つ含フッ素ビニル単量体以外でも、含フッ素ビニル単量体をアニオン又はカチオン性のビニル単量体とともに添加することにより、添加前の共重合体と相溶しない共重合体を新たに重合することが可能である。この方法によれば、含フッ素ビニル単量体は限定されることがなく、更に離型性効果の高い含フッ素ビニル単量体も使用でき、トナーとしたときの離型性も高まる。これらの場合、後から添加するビニル単量体の量と添加時間によっては、粒子表面はすべてフッ素を含んだ重合体になってしまう場合も考えられるため、粒子の成長がある程度鈍った時点で、好ましくは重合率が

70%以上になった時点で添加すればよい。

【0038】含フッ素ビニル単量体とともに添加するアニオン性又はカチオン性ビニル単量体のうち、アニオン性ビニル単量体の好ましい例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマーなどが挙げられる。これらの具体例を挙げると、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、ケイ皮酸、プテントリカルボン酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、テトラヒドロテレフタル酸等の不飽和カルボン酸類や、イタコン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のハーフエステル類や、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和二塩基酸の無水物などがある。

【0039】不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、ビニルスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、及びその塩などがある。

【0040】また、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アシッドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートなどがある。

【0041】カチオン性ビニル単量体の好ましい例としては、アミノ基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、N原子上でアルキル基によりモノ若しくはジ置換された(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸アミド、Nを環員とする複素環基で置換されたビニル化合物、N、N-ジアリールアルキルアミン、モノ若しくはジアルキルアミノ基を有するスチレン類、モノ若しくはジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類、あるいはこれらを4級化したものなどが挙げられる。

【0042】アミノ基若しくはアルキルアミノ基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)ア

リレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-ジメチルアミノフェニル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0043】（メタ）アクリル酸アミドあるいはN上でモノ-若しくはジ-アルキル置換された（メタ）アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0044】Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物の例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン等が挙げられる。また、N、N-ジアリルアルキルアミンの例としては、N、N-ジアリルメチルアミン、N、N-ジアリルエチルアミン等が挙げられる。

【0045】アルキルアミノ基を有するスチレン類としては、N、N-ジメチルアミノメチルスチレン、N、N-ジメチルアミノエチルスチレン、N、N-ジエチルアミノエチルスチレン等が挙げられる。また、アルキルアミノ基を有するビニルエーテル類としては、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0046】また、これらをアルキル基の炭素数4以下の硫酸ジアルキルやメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のアルキル基の炭素数18以下のアルキル又はアールスルホン酸のアルキルエステルや塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化ベンジル、そしてアルキル基の炭素数18以下のハロゲン化アルキル等の公知の4級化剤で4級化したものなどが挙げられる。

【0047】また、カチオン性、アニオン性双方の性質を備えた両性イオン性単量体も好ましい例として含むこ

とができる。例えば、N、N-ジメチル-N-メタクリロキシエチル-N-（3-スルホプロピル）-アンモニウムベタイン、N、N-ジメチル-N-メタクリルアミド-プロピル-N-（3-スルホプロピル）-アンモニウムベタイン、1-（3-スルホプロピル）-2-ビニルピリジニウムベタイン、あるいはN-（ビニルベンジル）タウリン、N-メチル-N-（ビニルベンジル）タウリン、N-（イソプロペニルベンジル）タウリン、N-（2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル）タウリン、2-[N-（2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル）]タウリン、N-（2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル）タウリンなども含まれる。

【0048】含フッ素ビニル単量体、あるいは含フッ素ビニル単量体及びアニオン性又はカチオン性のビニル単量体とともに添加するビニル単量体は、添加前のビニル単量体と同じでもまた異なってもよい。含フッ素ビニル単量体の添加量は、添加時期及び一緒に添加するビニル単量体の有無種類によって異なり、含フッ素ビニル単量体の添加時間が早いほど、また一緒に添加するビニル単量体の量が多いほど多く必要となる。しかし、-SO₂を持つ含フッ素ビニル単量体あるいはアニオン性又はカチオン性のビニル単量体とともに添加する場合は、それ以外の場合より少ない量で同じ効果を発揮することができる。

【0049】この場合、生成する-SO₂を持つ含フッ素ビニル単量体あるいはアニオン性又はカチオン性のビニル単量体との共重合体は、比較的極性が高い場合が多いため、親水性有機液体に溶解しないように、その使用量は、ビニル単量体の種類と使用量に基づいて決定される。好ましくはビニル単量体に対し、1～30重量%用いられるが、もちろんそれ以外の量を用いてもよい。

【0050】含フッ素ビニル単量体を添加する場合は、該ビニル単量体だけで添加してもよいが、その量が多い場合重合液内の粘度が高くなり、凝集体を発生し易くなるため、親水性有機液体に希釈して添加することが好ましい。この時の親水性有機液体は、添加前後で同じでも異なってもよい。また、更に安定性を増すために、高分子分散剤を溶かした親水性有機液体を用いてもよい。

【0051】重合終了後は、沈降分離、遠心分離、デカンテーション等の操作により、不必要な微粒子、残存モノマー、高分子分散剤などを除いた後に、重合体スラリーとして回収される。但し、得られた樹脂粒子からトナーを製造する場合には、重合終了後の重合系をそのまま染色処理に供しても良いし、また上記のように精製処理を行なった後に、染色処理に供しても良い。重合系をそのまま染色処理する場合には、高分子分散剤が存在するため染色系の安定性が高く、不要な凝集が抑制されるという利点がある。一方、精製を行なった場合には、染色に最も適した溶媒に置換することが可能という利点がある。

【0052】本発明によって得られたフッ素含有共重合体粒子は高画質化用小粒径トナー製造用として極めて有用である。即ち、本発明で製造された樹脂粒子を親水性有機液体中に分散された状態で着色し、乾燥することによって、高画質化を達成し得る小粒径且つ狭粒径分布のトナーが得られる。以下、このトナー製造のための染色処理について説明する。

【0053】染料を樹脂粒子に染色させるために用いる有機溶媒としては、使用する樹脂粒子が溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には溶解性パラメータ〔SP値〕と使用する樹脂粒子の〔SP値〕との差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものが使用される。例えば、スチレン／アクリル系樹脂に対しては、〔SP値〕が高いメタノール、エタノール、*n*-プロパノール等のアルコール系かあるいは〔SP値〕が低い*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等を使用する。もちろん〔SP値〕の差が大きいと、樹脂粒子に対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適な〔SP値〕差は2～5が好ましい。

【0054】染色に使用する染料は、使用する有機溶媒に対する溶解度〔D1〕と樹脂を溶解し得る有機溶媒に対する溶解度〔D2〕の比〔D1〕／〔D2〕が0.5以下であれば、どのような染料でも良いが、染色されたあとのトナーの粉体抵抗を高く維持するためには、分散染料、油性染料及びバット染料が好ましい。抵抗が低い場合は転写率が劣化する恐れがある。

【0055】染色の方法としては、有機溶媒中に染料を分散溶解させ、その後樹脂粒子を分散させる。染料の樹脂粒子に対する重量比率は、着色度に応じて決定すればよいが、通常は樹脂粒子100重量部に対して1～50重量部を使用する。有機溶媒中に染料と樹脂粒子を分散させた後、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下で且つガラス転移温度よりも20℃低い温度以上に保ち、30分～1時間程度攪拌することが望ましい。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネチックスターラー等を用いて攪拌すればよい。

【0056】また、分散重合等で重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の溶液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。

【0057】粒子は、高分子分散剤により安定化されており、染色温度を樹脂のガラス転移温度以上に上げてても粒子同士の凝集、融着はおこらず、染色効率（使用した染料のうち樹脂中に取り込まれる割合）も高くなる。

【0058】染色に使用する染料としては、染色時に使用する溶媒への溶解度〔D1〕と、該樹脂粒子を溶解し得る有機溶媒への溶解度〔D2〕の比〔D1〕／〔D2〕が0.5以下であることが必要であるが、〔D1〕／〔D2〕が0.2以下であることが特に好ましい。該樹脂粒子を溶解し得る有機溶媒への溶解度〔D2〕は、

樹脂粒子を最も良く溶解する溶媒を実質的に、あるいはSP値から決定し、溶解度〔D2〕を求めることが望ましい。樹脂を良く溶かす溶媒（樹脂のSP値±2のSP値を持つことが望ましい）に対する染料の溶解度が高いことは、すなわち樹脂と染料の親和性が高いことを意味する。〔D1〕／〔D2〕が0.5以上ではまったく染色しないか、着色が内部まで行われず不充分である。

【0059】染料としては、上記の溶解特性を満たせば、特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料等の水溶性染料は、環境変動が大きい恐れがあり、またトナーの抵抗が低くなり、転写率が劣化する恐れがある。従って、バット染料、分散染料、油性染料が好ましく、特に油性染料が好ましい。また、着色に応じて数種の染料を提供することもできる。

【0060】染色される染料と樹脂粒子との比率（重量）は、着色度に応じて任意に選択されるが通常は樹脂粒子100重量部に対して、染料1～50重量部が好ましい。

【0061】使用する染料は、樹脂粒子及び染色時に使用する溶媒により適宜選択することができるが、例えば、染色溶媒にSP値の高いメタノール、エタノール等のアルコール類を使用し、SP値9程度のスチレン／アクリル系樹脂を使用した場合、樹脂は染色溶媒に溶解しない。しかし、SP値9程度のアセトン、トルエン、ベンゼン等の有機溶媒には、よく溶解する。

【0062】この場合、使用し得る染料としては、例えば

C. I. SOLVENT YELLOW (6, 9, 17, 31, 35, 100, 102, 103, 105)

C. I. SOLVENT ORANGE (2, 7, 13, 14, 66)

C. I. SOLVENT RED (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)

C. I. SOLVENT VIOLET (31, 32, 33, 37)

C. I. SOLVENT BLUE (22, 63, 78, 83～86, 191, 194, 195, 104)

C. I. SOLVENT GREEN (24, 25)

C. I. SOLVENT BROWN (3, 9) が好ましい。

【0063】市販染料では、例えば保土ケ谷化学の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASFのSudan染料Yellow-14, 6, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や三菱化成のダイアレジンYellow-3G, F, H2G, HG, HC,

HL、Orange-HS、G、Red-GG、S、H、S、A、K、H5B、Violet-D、Blue-J、G、N、K、P、H3G、4G、Green-C、Brown-Aやオリエント化学工業のオイルカラーYellow-3G、GG-S、#105、Orange-PS、PR、#201、Scarlet-#308、Red-5B、Brown-GR、#416、Green-BG、#502、Blue-BOS、IIN、Black-HBB、#803、EB、EXや住友化学工業のスミブラストブルーGP、OR、レッドFB、3B、イエローFL7G、GC、日本化薬カヤロンポリエステルブラックEX-SF300、カヤセットRed-B、ブルーA-2R、等を使用することができる。もちろん、染料は、樹脂粒子と染色時に使用する溶媒の組合わせて適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0064】染色工程を終了後は、分散安定剤、残存モノマー、極微小粒子、及び未染色染料を除く必要がある。フィルターによる濾過、遠心沈降分離、液体サイクロン等による分離を行えば良い。得られたものが湿ったケーキ状のものならば、ロータリーキルン、振動流動乾燥機などで乾燥され、スラリー状ならばスプレードライヤー、流動床式乾燥機等が使用できる。

メタノール

ポリビニルピロリドン

攪拌翼を回転させポリビニルピロリドンを完全に溶解さ

※ スチレン

2-エチルヘキシルアクリレート

n-ブチルメタクリレート

ブタンジオールジメタクリレート

チオグリセリン

【0068】引き続き攪拌翼を回転させながら、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところ★

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

重合開始から6時間後、次のものを滴下ロートで滴下した。添加直前の重合液を一部サンプリングして重合率を☆

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$

滴下終了後すぐに、メタノール0.1部に溶かしたアゾビスイソブチロニトリル0.04部を添加した。その後18時間反応を続けた後に室温に冷却して分散液を得た。

【0069】得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径7.54 μm 、個数平均粒子径6.66 μm 、その比が1.132でシャープな粒子径分布を有する重合体粒子であった。

【0070】比較例1

ブタンジオールジメタクリレート

メタノール

* 【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0066】また、参考例、参考比較例中のトナーの評価において、各項目は次のようにして評価した。

①定着エネルギーの評価…まず、複写機を定着温度が標準設定温度の $\pm 30^\circ\text{C}$ の範囲で変更できるように改造し、定着温度の異なる定着画像を得る。この画像の黒ベタ部を砂消しゴムで5回こすり(クロックメーターによる)、その反射濃度が0.8以上となる温度を定着温度として、定着エネルギーを算出した。

②オフセットの有無…定着エネルギーの評価のために得られた画像に、オフセットによる汚れがないかどうか調べた。

③巻き付きの有無…黒ベタ画像という巻き付きにとって厳しい条件で行ない、標準設定温度で定着された画像がスムーズに排出されるかどうかを調べた。

【0067】実施例1

攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器を恒温水槽内に取り付け、この反応容器内に次の組成のものを仕込んだ。

108部

6部

※ せた。次に、以下の組成のものを容器内に仕込んだ。

32部

6部

2部

1.2部

0.6部

★で、水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温し、次のものを添加して重合を開始した。

0.6部

12部

☆重量法により算出したところ、55.3%であった。

4部

◆実施例1と同様の方法で重合を行なったが、途中で含フッ素ビニル単量体を添加することなく20時間重合を続けた後に、室温に冷却して分散液を得た。得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径7.46 μm 、個数平均粒子径6.61 μm 、その比が1.129でシャープな粒子径分布を有する重合体粒子であった。

【0071】比較例2

実施例1と同様の方法で重合を行ない、6時間後に含フッ素ビニル単量体の代わりに次に架橋剤を添加した。

0.2部

0.5部

添加直前の重合液を一部サンプリングして重量法により重合率を算出したところ56.2%であった。その後18時間反応を続けた後に室温に冷却して分散液を得た。

【0072】得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー(100 μ mアパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径7.4 μ m、個数平均粒子径6.57 μ m、その比が1.1*

オイルブラック860

オイルオレンジ201

染料投入後、そのまま室温で10時間攪拌した。

【0074】この染着液を75 μ mのフィルターを通して、未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを取り除き、メタノール70部、蒸留水30部の混合溶媒に再分散するという作業を2回行ない、最後にメタノール50部、蒸留水50部の混合溶媒に再分散した。濾別後風乾し黒色に着色した樹脂粒子を得た。この着色樹脂粒子100部と酸化チタン0.3部とをボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。

【0075】これらのトナーについて評価を行なった。トナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とした。画像評価はリコー社製複写機FT-4820(オイルレス機)によって行なった。実施例1の粒子からのトナーで得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.20cal/cm²※

メタノール

メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体

水槽内を65℃で加熱し攪拌翼を回転させ、2時間でメチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体を完全に★

スチレン 24部

アクリル酸メチル

ジビニルベンゼン

ヘキサデシルメルカプタン

【0077】引続き攪拌翼を回転させながら、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところ☆

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

添加後約15分で系内の白濁が始まり、そのままの条件◆

アゾビスジメチルバレロニトリル

メタノール

添加後しばらくすると白濁が強くなり、反応が加速され40*ジで添加した。

たことがわかった。その5時間後に、次のものをシリン*

チオグリコール酸-2-エチルヘキシル

メタノール

添加から15時間後に室温に冷却し重合を停止した。この時の重合率を重量法により算出したところ、95.7%であった。

※

2-(N-エチルパーフロロオクタスルホアミド)エチルアクリレート

メチルメタクリレート

メタノール

*39でシャープな粒子径分布を有する重合体粒子であった。

【0073】参考例1及び参考比較例1~2

実施例1及び比較例1~2で重合された各分散液から80部をフラスコにとり、蒸留水20部を混合し、スターラー攪拌している中に、次の染料粉体を少量ずつ30分かけて投入した。

1. 8部

0.45部

10 \times 1/cm²と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。比較例1の粒子からのトナーで得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.20cal/cm²と低い、オフセットによる画像汚れが発生してしまった。比較例2の粒子からのトナーで得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。架橋剤が添加されたために、オフセットによる画像汚れはなかった。しかし、巻き付きにはならなかったが、定着ローラーと定着された紙とが分離しにくかったらしく、分離爪でこすられた跡が見えた。また、定着エネルギーも0.27cal/cm²まで上がってしまった。

【0076】実施例2

実施例1と同様の反応容器内に次のものを仕込んだ。

90部

2部

★溶解させた。その後反応容器内を室温に下げ、次のものを仕込んだ。

24部

16部

0.4部

0.1部

☆で、水槽内を65 \pm 0.1℃に昇温して次のものを添加した。

0.01部

0.5部

◆で30分反応を続けた後、次のものを添加した。

0.4部

6部

0.4部

1.0部

※【0078】攪拌翼の回転と窒素ガスの吹き込みを続け、この重合液に次のものを滴下した。

1.2部

12部

33部

21

その後水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温したところで、メタノール4部に溶かしたアゾビスイソブチロニトリル0.18部を添加し、再び重合を開始した。その後15時間重合を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0079】得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径5.6*

オイルブラック860

オイルオレンジ201

その後 50°C の水槽内で5時間攪拌し、一部サンプリングして光学顕微鏡で観察したところ、内部まで均一に黒色となっていたため、室温に冷却して染着液とした。この染着液を75 μm のフィルターに通して未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを除き、メタノール50部、蒸留水50部の混合溶液に再分散する作業を3回行ない、濾別後風乾し、トナーを得た。

【0081】得られたトナーは、添加物を加えなくても高い帯電量が得られ、流動性も良かった。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー※20

メタノール

ポリビニルピロリドン

攪拌翼を回転させポリビニルピロリドンを完全に溶解さ★ ★せた。次に、以下の組成のものを容器内に仕込んだ。

スチレン

メチルアクリレート

エチルアクリレート

エチレングリコールジメタクリレート

tert-ブチルメルカプタン

【0083】引続き攪拌翼を回転させながら、容器内に ☆で、水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温して、次のものを添

窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところ ☆30 加した。

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

添加後約15分で系内の白濁が始まり、そのままの条件 ◆ ◆で30分反応を続けた後、次のものを添加した。

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

添加後しばらくすると白濁が強くなり、反応が加速されたことがわかった。そのまま重合を続け15時間後に室温に冷却した。この分散液の重合率を重量法により算出したところ78.6%であった(この分散液を分散液Aとする)。

【0084】分散液A140部を、攪拌翼、冷却コンデ*

テトラフルオロプロピルアクリレート

メチルアクリレート

エチレングリコールジメタクリレート

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素 ※して、次のものを添加して再び重合を開始した。

を追い出したところで、水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温※

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

その後15時間重合を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

22

*4 μm 、個数平均粒子径5.11 μm 、その比が1.104であった。

【0080】参考例2

実施例2で得られた分散液100部と蒸留水20部を混合し、その中に次の染料を投入し、室温で1時間攪拌した。

1.8部

0.45部

10※社製複写機IMAGIO420(定着機のオイル塗布装置を外したもの)によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.21cal/cm²と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。このトナーの断面写真から、粒子構成成分の中に異なる成分のものが点在している様子が観察された。

【0082】実施例3

攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器を恒温水槽内に取り付け、この反応容器内に次の組成のものを仕込んだ。

450部

20部

140部

50部

10部

2部

0.4部

0.01部

0.5部

3部

50部

*ンサー、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器内にいれ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、ポリビニルピロリドン1.6部を溶かしたメタノール40部と共に、分散液A40の入っている反応容器内に滴下した。

4部

12部

0.08部

0.24部

0.5部

【0085】得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて

23

粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径6.14 μm 、個数平均粒子径5.54 μm 、その比が1.108であった。

【0086】実施例4

2-(N-エチルパーフロオクタスルホアミド)エチルアクリレート

スチレン

メタノール

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を65 \pm 0.1 $^{\circ}\text{C}$ に昇温※10

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0087】得られた分散液について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径5.78 μm 、個数平均粒子径5.09 μm 、その比が1.136★

トリフルオロエチルメタクリレート

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

スチレン

メタノール

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を65 \pm 0.1 $^{\circ}\text{C}$ に昇温☆

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0089】得られた分散液について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径5.24 μm 、個数平均粒子径4.65 μm 、その比が1.127であった。

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0091】得られた分散液について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径5.16 μm 、個数平均粒子径4.61 μm 、その比が1.119*

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

スチレン

メタノール

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を65 \pm 0.1 $^{\circ}\text{C}$ に昇温※

アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

24

*まず、実施例3で得られた分散液A140部を実施例3と同様の反応器内に入れ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

1. 6部

6. 4部

20部

※して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0. 12部

0. 3部

★であった。

【0088】実施例5

まず、実施例3で得られた分散液A140部を実施例3と同様の反応器内に入れ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

1. 2部

2部

2部

13部

☆して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0. 08部

0. 2部

◆【0090】比較例3

実施例3～5においては、分散液Aに含フッ素ビニル単量体を添加したが、ここでは何も添加せずに容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を65 \pm 0.1 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0. 08部

0. 2部

*であった。

【0092】比較例4

まず、実施例3で得られた分散液A140部を実施例3と同様の反応器内に入れ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

1. 6部

14. 4部

40部

※して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0. 32部

5部

【0093】得られた分散液について、コールターマルチサイザー(100 μm アパチャーチューブ)にて粒度

分布測定を行なったところ、体積平均粒子径 $6.13\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径 $5.49\mu\text{m}$ 、その比が 1.117 であった。

【0094】参考例3～5及び参考比較例3～4 *

オイルブラック860

オイルオレンジ201

その後 50°C の水槽内で5時間攪拌し、一部サンプリングして光学顕微鏡で観察したところ、内部まで均一に黒色となっていたため、室温に冷却して染着液とした。この染着液を $75\mu\text{m}$ のフィルターに通して未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを除き、メタノール50部、蒸留水50部の混合溶液に再分散する作業を3回行ない、濾別後風乾し、着色樹脂粒子を得た。

【0095】実施例3の樹脂粒子からのトナーの評価
参考例3で得られた着色樹脂粒子100部に酸化チタン3部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機FT-4820によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは $0.22\text{cal}/\text{cm}^2$ と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。

【0096】実施例4の樹脂粒子からのトナーの評価
参考例4で得られた着色樹脂粒子は添加剤を加えなくても流動性が良かったため、乾燥だけでトナーとした。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは $0.20\text{cal}/\text{cm}^2$ と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。

【0097】このトナーの断面の電子顕微鏡写真からは粒子中に異なる種類の成分が点在していることが確認できた。このトナーの帯電量は $-38.7\mu\text{C}/\text{g}$ であり、 10°C 、 15% の低温低湿の環境では殆ど帯電量の変化はなかった。一方、 30°C 、 90% の高温高湿の環境では $-23.8\mu\text{C}/\text{g}$ まで帯電量は下がってしまった。この帯電量が下がったトナーで画像を出したが、トナー飛散や地汚れなどの問題はなかった。

【0098】実施例5の樹脂粒子からのトナーの評価
参考例5で得られた着色樹脂粒子100部に疎水性シリカ1部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。添加剤の量は少なかったが充分な流動性があった。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは $0.20\text{cal}/\text{cm}^2$ と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。

* 実施例3～5及び比較例3～4で得られた各分散液80部と蒸留水20部を混合し、その中に次の染料を投入し、室温で1時間攪拌した。

1. 8部

0. 45部

【0099】このトナーのガラス転移点を測定したところ、メインの 68°C 付近のピークの他に 80°C 付近に僅かだがピークがあった。このことから粒子中に異なる成分が存在することが予想された。更に、このトナーの断面の電子顕微鏡写真からも、粒子中の異なる種類の成分が点在していることが確認できた。

【0100】比較例3の樹脂粒子からのトナーの評価
参考比較例3で得られた着色樹脂粒子100部に酸化チタン3部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機FT-4820によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは $0.21\text{cal}/\text{cm}^2$ と低かったが、オフセットによる画像汚れがひどく、また黒ベタ画像では定着部で巻き付いて排紙されなかった。

【0101】比較例4の樹脂粒子からのトナーの評価
参考比較例4で得られた着色樹脂粒子100部に疎水性シリカ3部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。このトナーの断面の電子顕微鏡写真からは、粒子中の異なる種類の成分が点在していることが確認できた。そのため定着が阻害されることはなく、定着エネルギーは $0.21\text{cal}/\text{cm}^2$ と低かったが、薄くオフセットが発生した。更に、黒ベタ画像では定着部で巻き付いて排紙されなかった。

【0102】参考比較例5

参考比較例4で得られた着色樹脂粒子100部とカルナバワックス4部をオースターブレンダーで3分間攪拌した後、ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型に 10000rpm 5分間処理した。更に、疎水性シリカ5部を添加しボールミルで10分間混合攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって画像を出したが、転写ムラがあった。また、オフセットによる地汚れの発生はなく、排紙もスムーズであったが、定着エネルギーは $0.25\text{cal}/\text{cm}^2$ と高かった。なお、この方法によると、離型性の向上したトナーが得られるが、実施例1～5の樹脂粒子から得られるトナーと比べ、上記のような別の作業が加わり、時間がかかると

いう難点がある。

【0103】

【発明の効果】請求項1の樹脂粒子の製造方法は、含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを分散共重合させるということにしたことから、小粒径で且つ粒子径分布の狭いフッ素含有共重合体粒子が得られる。特に本方法によって得られる樹脂粒子はトナー製造用として有用で、本樹脂粒子から充分な離型性と流動性を有し、しかもオフセットによる地汚れや定着ローラーへの巻き付きを発生しないトナーが得られる。

【0104】請求項2の樹脂粒子の製造方法は、フッ素を含有しないビニル単量体を重合させ、更に含フッ素ビニル単量体を添加して重合を進行させるということにしたことから、更に安定して、狭い粒子径分布の粒子が得*

*られるという効果が加わる。

【0105】請求項3の樹脂粒子の製造方法は、含フッ素ビニル単量体として $-SO_2$ 基を有するものを使用したことから、新たに形成された該ビニル単量体含有共重合体部分が、以前に形成された共重合体部分と相溶せず、本方法による樹脂粒子からのトナーは、低いエネルギーの定着を阻害しないものとなる。また含フッ素ビニル単量体以外のビニル単量体の選択範囲が広がり、低温定着でオフセットの発生しないトナーがより容易に得られる。

【0106】請求項4の樹脂粒子の製造方法は、含フッ素ビニル単量体をアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加するというところから、添加前の共重合体と相溶しない共重合体を新たに重合することができ、請求項3と同様の効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年2月13日(2001.2.13)

【公開番号】特開平6-199957
 【公開日】平成6年7月19日(1994.7.19)
 【年通号数】公開特許公報6-2000
 【出願番号】特願平4-362160
 【国際特許分類第7版】

C08F 214/18
 2/08 MBB
 2/44 MCS
 G03G 9/087

【FI】

G03G 9/08 321
 C08F 214/18
 2/08 MBB
 2/44 MCS
 G03G 9/08 384

【手続補正書】

【提出日】平成11年12月24日(1999.12.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しない含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを加えて重合することを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 フッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種を重合させ、該重合系に更に含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種を添加して重合を進行させることを特徴とする請求項1記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項3】 前記含フッ素ビニル単量体が-SO₂基を有するものである請求項1又は2に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項4】 前記含フッ素ビニル単量体がアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加される請求項1又は2に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の方法で製造されたことを特徴とする樹脂粒子。

【請求項6】 請求項5記載の樹脂粒子を用いたことを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は樹脂粒子の製造方法に関し、更に詳しくは乾式トナー用として有用なフッ素系重合体樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しないビニル単量体の少なくとも1種を加えて重合する、いわゆる、分散重合は知られており、この重合法によると小粒径で且つ粒径分布の狭い球状樹脂粒子が得られる。

【0003】このような小粒径で且つ粒径分布の狭い球状粒子は、例えば、電子写真感光体や静電記録体などの上に形成された静電潜像(静電荷像)を現像するための乾式トナー用として有用である。即ち、分散重合法で製造した樹脂粒子を親水性有機液体中に分散された状態で着色し、乾燥して得られる小粒径トナーは、高画質化を達成し得るものとして期待されている。

【0004】と言うのは、従来のトナーの一般的な製造方法、即ち樹脂、染料、帯電制御剤を熔融混練し、機械式あるいは空気衝突式の粉碎機にて粉碎、分級を行なう方法で製造されたトナーにおいては、特に小粒径で狭い粒度分布のものを得ようとした場合、生産能力や収率が著しく低下し、コスト高になるのはもちろん、粒径を小さくする程、帯電制御剤の分散不均一によるトナー帯

電特性不良が発生するし、また粉碎で得られた粒子の表面形状はかなり突起物が多く、キャリアあるいはトナー薄膜化用部材への融着が生じ易くなるという欠点があるためである。

【0005】なお、粉碎工程を必要としない重合法による製造方法としては、着色顔料及び帯電制御剤を内部に含有する核体粒子を形成する懸濁重合法もあるが、この方法では小粒径で且つ粒度分布の狭いものを安定的に製造することが困難であり、分級工程を必要とするので、小粒径トナー製造用には適さない。

【0006】一方、電子写真では、静電潜像をトナーで現像し、紙などに転写した後定着するが、その際の定着方法としては、加熱された定着ローラーの間に紙を通す定着法が一般的である。定着の際、トナーの一部が定着ローラーに付着し画像を汚すオフセット現象や、黒ベタ部の多い画像で定着後に定着ローラーと紙が分離されずに巻き付いてしまう現象が生じることがある。それらの現象を防ぐために、定着ローラーに離型剤としてシリコンオイルを塗布する方法があるが、そのためにはオイルタンクを備えなければならない。しかし、オイルタンクを備えることは近年の省スペース化の傾向に反している。そこで、定着ローラーにオイルを塗布するのではなく、トナー自体に離型性を持たせることによって、定着ローラーとトナーが定着された紙との離型性を高める方法の開発が盛んである。

【0007】トナーへ離型性を付与するには、混練粉碎法によるトナーでは、ポリエステル、ポリプロピレン等の離型性にすぐれた樹脂を混練分散する方法で得られる。一方、重合法によるトナーでは、粉碎混練法で添加したような樹脂を重合で取り込むことは困難であるが、粒子表面に付着させることは可能である。しかし、粒子表面に付着させる作業とそのための装置が必要であり、時間とコストがかかるという欠点がある。

【0008】なお、離型性樹脂を用いなくても、重合性単量体の組成や架橋成分を限定することにより、トナーに離型性をもたせる方法もある（特開昭63-309968号、特開昭59-218459号公報）。この方法によれば、重合だけの作業でオフセットは防止できるが、巻き付きも併せて防止できるような離型性を持たせることはできない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから明らかなように、分散重合法により得られる樹脂粒子は、小粒径トナー用として非常に有用なものであるが、離型性及び流動性の面で満足されるものではない。本発明者らは、先に十分な離型性及び流動性を持つものとするには、樹脂粒子中、特にその表面にフッ素が含まれるものとすれば良いことを見出した（特願平3-203960号）。ただ、含フッ素ビニル単量体からの重合体はガラス転移点が高いものが多く、高い定着エネルギーを要す

場合が多くなったり、あるいは価格が高いという難点がある。

【0010】従って、本発明の目的は、上記課題が解決された、即ち、十分な離型性と流動性を有し、乾式トナーとしたときにオフセットと巻き付きの両方を防止できるものが得られる、小粒径で且つ粒子径分布の狭い樹脂粒子を安定して得ることができる樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しない含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを加えて重合することを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供され、また該方法において、フッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種を重合させ、該重合系に更に含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種を添加して重合を進行させることを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供され、更に前記含フッ素ビニル単量体が—SO₂基を有するものであるか、又はアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加することとした前記樹脂粒子の製造方法が提供される。

【0012】本発明の方法により製造される樹脂粒子は、小粒径で且つ粒子径分布の狭いものであるが、ここで言う狭い粒子径分布とは、コールターマルチサイザー（コールターエレクトロニクス社製）において100μmのアパチャーチューブを用いた時、アパチャーカレント等の設定はオートマチックで測定した際の（3万個以上のカウント値）体積平均粒子径（ d_v ）と個数平均粒子径（ d_n ）の比が $1.00 \leq (d_v/d_n) \leq 1.15$ の範囲の粒子径分布を意味する。特に小粒径且つ狭粒子径分布のトナーを得るという観点から、本発明の方法において、重合終了後の粒子径分布が $d_v/d_n \leq 1.10$ のものを得るのが好ましい。また、 d_v は1~20μmのものを得るのが好ましく、特に $d_v < 10\mu m$ の粒子から高解像度の画像再現に適したトナーを得ることができる。このような小粒径且つ狭粒子径分布の樹脂粒子が本発明方法により、容易に得られる。

【0013】以下、本発明の樹脂粒子の製造方法について、詳しく説明する。本発明の樹脂粒子の製造方法は、親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しない含フッ素ビニル単量体とフッ素を含有しないビニル単量体の各々の少なくとも1種を加えて重合することを特徴とする。本発明方法には、あらかじめ、目的の粒子径よりは小さいが粒子径分布の狭い重合体を利用して、前記の系にて成長させる反応も含まれ

る。成長反応に利用する単量体は、種粒子を製造したものと同一単量体でもまた別の単量体でも良いが、重合体は親水性有機液体に溶解してはならない。

【0014】本発明においては、種粒子の形成時及び種粒子の成長反応時に用いる単量体の希釈剤として、且つ生成重合体粒子の分散媒として、親水性有機液体が用いられる。該有機液体は、原料ビニル単量体を溶解し、しかも生成重合体粒子を溶解しないものである。このような液体としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*ert-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類などが挙げられる。これらの有機液体は1種若しくは2種以上の混合物を用いることができる。

【0015】なお、アルコール類及びエーテルアルコール類以外の有機液体で、上述のアルコール類及びエーテルアルコール類と併用することで、有機液体の生成重合体粒子に対して溶解性を持たせない条件下で種々SP値を変化させ、重合条件を変え、生成される粒子の大きさ、種粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することが可能である。この場合の併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セルソルブアセテート等のエステル類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン等の硫黄、窒素含有有機化合物類；その他水も含まれる。

【0016】上記、親水性有機液体を主体とした溶媒に、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、その他の無機質イオンが存在した状態で重合を行なってもよい。また、重合開始時、重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ、生成する重合体粒子の平均粒子径、粒子径分布、乾燥条件などを調節することができる。

【0017】本発明において、粒子製造時に使用される高分子分散剤の適当な例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等の酸類；水酸基を含有するアクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド等；ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等；ビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類；ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子又はその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体；ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン系；並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類が挙げられる。

【0018】また、上記親水性モノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のベンゼン核を有するもの、その誘導体又はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体などとの共重合体；更には、架橋性モノマー例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼンなどとの共重合体も使用可能である。

【0019】これらの高分子分散剤は、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種及び種粒子の製造か成長粒子の製造により適宜選択されるが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で、重合体粒子

表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反発を高めるために、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものが選ばれる。しかし、あまり分子量が高いと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。また、先に挙げた高分子分散剤の単量体を一部、目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも、安定化には効果がある。

【0020】一般に種粒子製造時の高分子分散剤の使用量は、目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、通常は親水性有機液体に対し、0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%である。高分子分散剤の濃度が低い場合には、生成する重合体粒子は比較的大粒径のものが得られ、濃度の高い場合には、小粒径のものが得られるが、10重量%を越えて用いても小粒径化への効果は少ない。

【0021】また、これら高分子分散剤と共に、無機化合物微粉体、界面活性剤を併用しても、生成重合体粒子の安定化及び粒子径分布の改良を更に高めることができる。これらの高分子分散剤及び必要に応じて添加される無機微粉末、顔料、界面活性剤は、種粒子の製造の際に必要なものであるのはもちろんであるが、成長反応の際に粒子同士の合を防ぐ目的で、添加するビニル単量体溶液や種粒子分散液に存在させて、重合を行なっても良い。

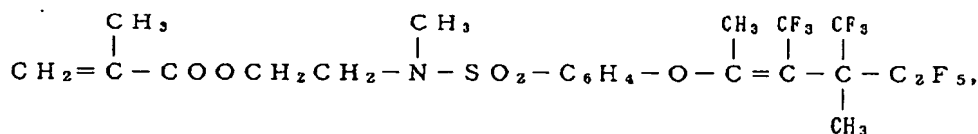
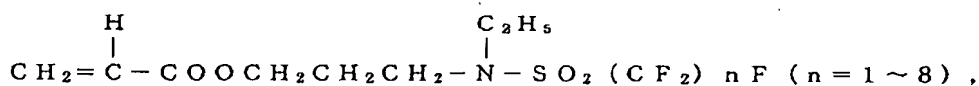
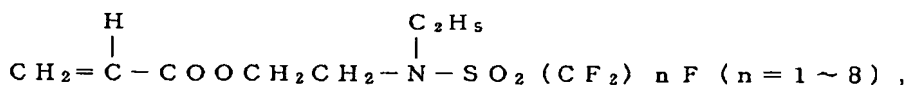
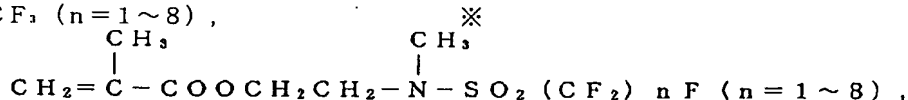
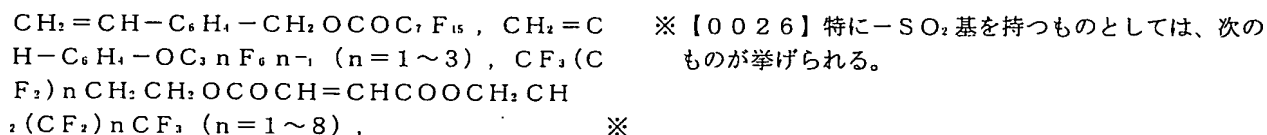
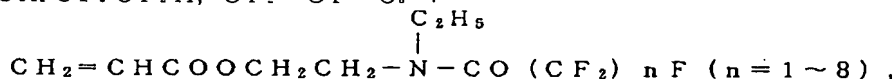
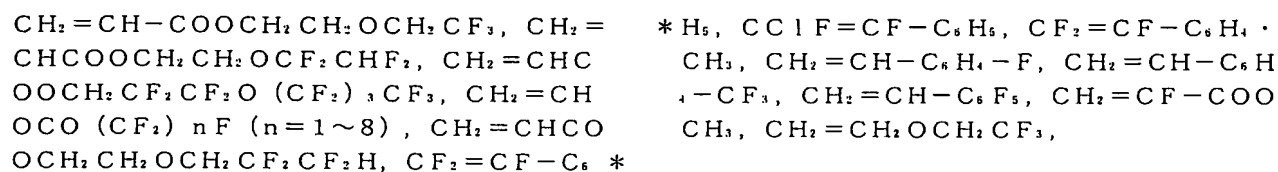
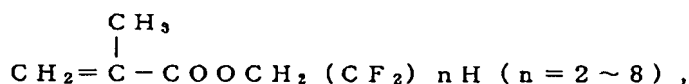
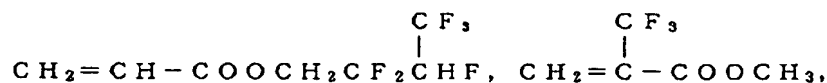
【0022】初期に生成する粒子は、親水性有機液体中と重合体粒子表面に平衡を保った分配された高分子分散剤によって安定化されるが、未反応のビニル単量体が親水性有機液体中にかなり存在する場合は、いくぶん膨潤され粘着性を持ち、高分子分散剤の立体的反発力に打ち勝って凝集してしまう。更に、極端に親水性有機液体に対して単量体の量が多い場合は、生成する重合体が完全に溶解してしまい、重合がある程度進行しないと析出してこない。この場合の析出の状態は粘着性の高い塊状物を形成する様式をとる。従って、粒子を製造する時の単量体の親水性有機液体に対する量は、おのずと制限されることになり、親水性有機液体の種類によって多少異なるが、およそ100重量%以下、好ましくは50重量%以下が適当である。

【0023】本発明においては、原料単量体として、フッ素を含有しないビニル単量体と含フッ素ビニル単量体とが使用される。本発明において使用されるフッ素を含有しないビニル単量体は、親水性有機液体に溶解可能な

ものであり、その具体例としては、例えば、下記のものが挙げられる。これら単量体は単独で、又は相互の2種以上の混合物で、あるいはこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との混合物で使用される。

【0024】スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類など。

【0025】また、本発明で使用される含フッ素ビニル単量体としては、例えば以下のものが挙げられる。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$, $\text{CHF}=\text{CHF}$, $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$, $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, $\text{CFCl}=\text{CH}_2$, $\text{CFCl}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{H}$ ($n=2\sim 8$), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{H}$ ($n=2\sim 8$),



【0027】また、本発明においては、重合性の二重結合を2個以上有するいわゆる架橋剤を存在させて重合し、架橋重合してもよい。この場合、好ましく用いられる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ

ート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、などのジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物及び3個以上のビニル基を持つ化合物などが挙げられ、これらは単独又は混合物などで用いられる。

【0028】このように架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行なった場合には、生成する重合体粒子の内部が架橋されたものとなる。また、一方で成長反応に用いるビニル単量体溶液に上述の架橋剤を含有させた場合には、粒子表面が硬化された重合体が得られる。

【0029】本発明においては、平均分子量を調節することを目的として、連鎖移動定数の大きな化合物を共存させて重合を行なってもよい。このような化合物としては、例えばメルカプト基を持つ低分子化合物や四塩化炭素、四臭化炭素などが挙げられる。

【0030】本発明で使用する重合開始剤としては、使用される溶媒に可溶の通常のラジカル開始剤が使用される。例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化化合物系開始剤、過硫酸カリウムのような過硫酸化合物系開始剤あるいはこれにチオ硫酸ナトリウム、アミン等を併用した系などが用いられている。重合開始剤濃度はビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0031】重合は親水性有機液体に高分子分散剤を完全に溶解した後、1種又は2種以上のビニル単量体、重合開始剤等を添加し、反応槽内の流れが均一になるような速度で攪拌しながら、用いた開始剤の分散速度に対応した温度に加熱して行なう。なお、重合初期の温度が生成する粒子径に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、開始剤を少量の溶媒に溶解して投入するのが望ましい。更に、この時の重合開始剤濃度を一定の範囲に制限することにより、初期に生成する核体粒子を安定に合成することができる。重合開始時の濃度は好ましくは0.1重量%以下であり、より粒子を安定化させ再現性良く合成するためには、0.05%以下であることが好ましい。

【0032】初期に形成された核の成長速度を早めるために、また高重合率域まで反応を進め、所望の分子量の重合体を得るために、核形成後、系に存在する未反応のビニル単量体に対して0.1重量%以上の開始剤を添加し、重合反応を進めることが必要である。もちろん、追加する開始剤は、核体形成時に用いたものと同一であっても、また違って、あるいは2種以上混合して用いても良い。重合の際には窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体にて反応容器の空气中酸素を十分に追い出す必要がある。もし、酸素パージが不充分であると微粒子が発生し易い。

【0033】重合を高重合率域で行なうには、5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行なうことにより重合速度を速め

ることができる。

【0034】本発明においては、原料単量体として、フッ素を含まないビニル単量体の少なくとも1種と、含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とが用いられるが、粒子が形成され、成長していく過程で含フッ素ビニル単量体を添加することが好ましい。なお、重合が終了している重合液中含フッ素ビニル単量体を添加して、再び重合を始めるということも可能である。樹脂粒子中にフッ素が含まれることは粒子の表面エネルギーを下げ、離型性、流動性などに優れた効果を発揮する。

【0035】分散重合においては、重合初期の粒子の核生成時のビニル単量体の組成が、分散剤濃度、溶媒種などとともに、粒子径分布にかなり影響を与える。そして、初期に形成された分布が重合終了時の分布を決めるといってよい。初期に粒径分布を制御することは大切である。一般的に分散重合法によると、他の重合法と比較して粒径分布は狭くなる。ところが、含フッ素ビニル単量体が初期から存在すると、粒子径分布が広がり、更には安定性が悪くなり、凝集体となる場合がある。そのため、含フッ素ビニル単量体は、粒子の核が生成し粒子径がある程度まで成長し、安定になっている状態の時に添加することが望ましい。核生成時以降に添加された含フッ素ビニル単量体は、未反応のビニル単量体との共重合体となり、離型性を持った共重合体として粒子中に存在する。しかし、未反応のビニル単量体が少ない場合は、含フッ素ビニル単量体の重合体として存在し、粒子中に同量の離型性重合体を存在させるためには、高価な含フッ素ビニル単量体をより多く必要とする。そのため、含フッ素ビニル単量体は、未反応のビニル単量体が存在する重合液に添加するか、あるいは他のビニル単量体とともに、添加することが望ましい。

【0036】このようにして重合された粒は、離型性をもたせることが可能である。しかし、含フッ素ビニル単量体はその重合体のガラス転移点が高いものが多く、全体がフッ素を含んだ均一の共重合体となると、定着エネルギーが高くなる場合がある。ところが、 $-SO_2-$ を持つ含フッ素ビニル単量体を添加することにより、新たに重合された共重合体は添加前の共重合体と相溶しない。そのため、粒子中及び粒子表面に、トナーとしたときに定着し易い部分と、オフセット及び巻き付き防止に効果のある部分とが共存し、定着を阻害することなく効果を発揮する。この方法によれば、含フッ素ビニル単量体以外のビニル単量体の選択範囲が広がり、他の手段を用いなくても、低温定着でオフセットの発生しないトナーが得られる。

【0037】 $-SO_2-$ を持つ含フッ素ビニル単量体以外でも、含フッ素ビニル単量体をアニオン又はカチオン性のビニル単量体とともに添加することにより、添加前の共重合体と相溶しない共重合体を新たに重合することが可能である。この方法によれば、含フッ素ビニル単量体

は限定されることがなく、更に離型性効果の高い含フッ素ビニル単量体も使用でき、トナーとしたときの離型性も高まる。これらの場合、後から添加するビニル単量体の量と添加時間によっては、粒子表面はすべてフッ素を含んだ重合体になってしまう場合も考えられるため、粒子の成長がある程度鈍った時点で、好ましくは重合率が70%以上になった時点で添加すればよい。

【0038】含フッ素ビニル単量体とともに添加するアニオン性又はカチオン性ビニル単量体のうち、アニオン性ビニル単量体の好ましい例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマーなどが挙げられる。これらの具体例を挙げると、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、ケイ皮酸、プテントリカルボン酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、テトラヒドロテレフタル酸等の不飽和カルボン酸類や、イタコン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のハーフエステル類や、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和二塩基酸の無水物などがある。

【0039】不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、ビニルスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、及びその塩などがある。

【0040】また、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アシッドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートなどがある。

【0041】カチオン性ビニル単量体の好ましい例としては、アミノ基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、N原子上でアルキル基によりモノ-若しくはジ-置換された(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸アミド、Nを環員とする複素環基で置換されたビニル化合物、N、N-ジアリル-アルキルアミン、モノ-若しくはジ-アルキルアミノ基を有するスチレン類、モノ-若

しくはジ-アルキルアミノ基を有するビニルエーテル類、あるいはこれらを4級化したものなどが挙げられる。

【0042】アミノ基若しくはアルキルアミノ基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0043】(メタ)アクリル酸アミドあるいはN上でモノ-若しくはジ-アルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0044】Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物の例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン等が挙げられる。また、N、N-ジアリルアルキルアミンの例としては、N、N-ジアリルメチルアミン、N、N-ジアリルエチルアミン等が挙げられる。

【0045】アルキルアミノ基を有するスチレン類としては、N、N-ジメチルアミノメチルスチレン、N、N-ジメチルアミノエチルスチレン、N、N-ジエチルアミノエチルスチレン等が挙げられる。また、アルキルアミノ基を有するビニルエーテル類としては、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0046】また、これらをアルキル基の炭素数4以下の硫酸ジアルキルやメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のアルキル基の炭素数18以下のアルキル又はアリールスルホン酸のアルキルエス

テルや塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化ベンジル、そしてアルキル基の炭素数18以下のハロゲン化アルキル等の公知の4級化剤で4級化したものなどが挙げられる。

【0047】また、カチオン性、アニオン性双方の性質を備えた両性イオン性単量体も好ましい例として含むことができる。例えば、N、N-ジメチル-N-メタクリロキシエチル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、N、N-ジメチル-N-メタクリルアミド-プロピル-N-(3-スルホプロピル)-アンモニウムベタイン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタイン、あるいはN-(ビニルベンジル)タウリン、N-メチル-N-(ビニルベンジル)タウリン、N-(イソプロペニルベンジル)タウリン、N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)タウリン、2-[N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)]タウリン、N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)タウリンなども含まれる。

【0048】含フッ素ビニル単量体、あるいは含フッ素ビニル単量体及びアニオン性又はカチオン性のビニル単量体とともに添加するビニル単量体は、添加前のビニル単量体と同じでもまた異なってもよい。含フッ素ビニル単量体の添加量は、添加時期及び一緒に添加するビニル単量体の有無種類によって異なり、含フッ素ビニル単量体の添加時間が早いほど、また一緒に添加するビニル単量体の量が多いほど多く必要となる。しかし、 $-SO_2-$ を持つ含フッ素ビニル単量体あるいはアニオン性又はカチオン性のビニル単量体とともに添加する場合は、それ以外の場合より少ない量で同じ効果を発揮することができる。

【0049】この場合、生成する $-SO_2-$ を持つ含フッ素ビニル単量体あるいはアニオン性又はカチオン性のビニル単量体との共重合体は、比較的極性が高い場合が多いため、親水性有機液体に溶解しないように、その使用量は、ビニル単量体の種類と使用量に基づいて決定される。好ましくはビニル単量体に対し、1~30重量%用いられるが、もちろんそれ以外の量を用いてもよい。

【0050】含フッ素ビニル単量体を添加する場合は、該ビニル単量体だけで添加してもよいが、その量が多い場合重合液内の粘度が高くなり、凝集体を発生し易くなるため、親水性有機液体に希釈して添加することが好ましい。この時の親水性有機液体は、添加前後で同じでも異なってもよい。また、更に安定性を増すために、高分子分散剤を溶かした親水性有機液体を用いてもよい。

【0051】重合終了後は、沈降分離、遠心分離、デカンテーション等の操作により、不必要な微粒子、残存モノマー、高分子分散剤などを除いた後に、重合体スラリーとして回収される。但し、得られた樹脂粒子からトナーを製造する場合には、重合終了後の重合系をそのまま染色処理に供しても良いし、また上記のように精製処理

を行なった後に、染色処理に供しても良い。重合系をそのまま染色処理する場合には、高分子分散剤が存在するため染色系の安定性が高く、不要な凝集が抑制されるという利点がある。一方、精製を行なった場合には、染色に最も適した溶媒に置換することが可能という利点がある。

【0052】本発明によって得られたフッ素含有共重合体粒子は高画質化用小粒径トナー製造用として極めて有用である。即ち、本発明で製造された樹脂粒子を親水性有機液体中に分散された状態で着色し、乾燥することによって、高画質化を達成し得る小粒径且つ狭粒径分布のトナーが得られる。以下、このトナー製造のための染色処理について説明する。

【0053】染料を樹脂粒子に染色させるために用いる有機溶媒としては、使用する樹脂粒子が溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には溶解性パラメータ〔SP値〕と使用する樹脂粒子の〔SP値〕との差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものが使用される。例えば、スチレン/アクリル系樹脂に対しては、〔SP値〕が高いメタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール系かあるいは〔SP値〕が低いn-ヘキサン、n-ヘプタン等を使用する。もちろん〔SP値〕の差が大きいと、樹脂粒子に対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適な〔SP値〕差は2~5が好ましい。

【0054】染色に使用する染料は、使用する有機溶媒に対する溶解度〔D1〕と樹脂を溶解し得る有機溶媒に対する溶解度〔D2〕の比〔D1〕/〔D2〕が0.5以下であれば、どのような染料でも良いが、染色されたあとのトナーの粉体抵抗を高く維持するためには、分散染料、油溶性染料及びバット染料が好ましい。抵抗が低い場合は転写率が劣化する恐れがある。

【0055】染色の方法としては、有機溶媒中に染料を分散溶解させ、その後樹脂粒子を分散させる。染料の樹脂粒子に対する重量比率は、着色度に応じて決定すればよいが、通常は樹脂粒子100重量部に対して1~50重量部を使用する。有機溶媒中に染料と樹脂粒子を分散させた後、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下で且つガラス転移温度よりも20℃低い温度以上に保ち、30分~1時間程度攪拌することが望ましい。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネチックスターラー等を用いて攪拌すればよい。

【0056】また、分散重合等で重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の溶液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。

【0057】粒子は、高分子分散剤により安定化されており、染色温度を樹脂のガラス転移温度以上に上げて粒子同士の凝集、融着はおこらず、染色効率(使用した染料のうち樹脂中に取り込まれる割合)も高くなる。

【0058】 染色に使用する染料としては、染色時に使用する溶媒への溶解度〔D1〕と、該樹脂粒子を溶解し得る有機溶媒への溶解度〔D2〕の比〔D1〕／〔D2〕が0.5以下であることが必要であるが、〔D1〕／〔D2〕が0.2以下であることが特に好ましい。該樹脂粒子を溶解し得る有機溶媒への溶解度〔D2〕は、樹脂粒子を最も良く溶解する溶媒を実質的に、あるいはSP値から決定し、溶解度〔D2〕を求めることが望ましい。樹脂を良く溶かす溶媒（樹脂のSP値±2のSP値を持つことが望ましい）に対する染料の溶解度が高いことは、すなわち樹脂と染料の親和性が高いことを意味する。〔D1〕／〔D2〕が0.5以上ではまったく染色しないか、着色が内部まで行われず不充分である。

【0059】 染料としては、上記の溶解特性を満たせば、特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料等の水溶性染料は、環境変動が大きい恐れがあり、またトナーの抵抗が低くなり、転写率が劣化する恐れがある。従って、バット染料、分散染料、油性染料が好ましく、特に油性染料が好ましい。また、着色に応じて数種の染料を提供することもできる。

【0060】 染色される染料と樹脂粒子との比率（重量）は、着色度に応じて任意に選択されるが通常は樹脂粒子100重量部に対して、染料1～50重量部が好ましい。

【0061】 使用する染料は、樹脂粒子及び染色時に使用する溶媒により適宜選択することができるが、例えば、染色溶媒にSP値の高いメタノール、エタノール等のアルコール類を使用し、SP値9程度のスチレン／アクリル系樹脂を使用した場合、樹脂は染色溶媒に溶解しない。しかし、SP値9程度のアセトン、トルエン、ベンゼン等の有機溶媒には、よく溶解する。

【0062】 この場合、使用し得る染料としては、例えば

C. I. SOLVENT YELLOW (6, 9, 17, 31, 35, 100, 102, 103, 105)
C. I. SOLVENT ORANGE (2, 7, 13, 14, 66)
C. I. SOLVENT RED (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)
C. I. SOLVENT VIOLET (31, 32, 33, 37)
C. I. SOLVENT BLUE (22, 63, 78, 83～86, 191, 194, 195, 104)
C. I. SOLVENT GREEN (24, 25)
C. I. SOLVENT BROWN (3, 9) が好ましい。

【0063】 市販染料では、例えば保土ケ谷化学の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2,

3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASFのSudan染料Yellow-146, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や三菱化成のダイアレジンYellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, H S, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aやオリエント化学工業のオイルカラーYellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BOS, IIN, Black-HBB, #803, EB, EXや住友化学工業のスミプラストブルーGP, OR, レッドFB, 3B, イエローFL7G, GC, 日本化薬カヤロンポリエステルブラックEX-SF300, カヤセットRed-B, ブルーA-2R, 等を使用することができる。もちろん、染料は、樹脂粒子と染色時に使用する溶媒の組合わせで適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0064】 染色工程を終了後は、分散安定剤、残存モノマー、極微小粒子、及び未染色染料を除く必要がある。フィルターによる濾過、遠心沈降分離、液体サイクロン等による分離を行えば良い。得られたものが湿ったケーキ状のものならば、ロータリーキルン、振動流動乾燥機などで乾燥され、スラリー状ならばスプレードライヤー、流動床式乾燥機等が使用できる。

【0065】

【実施例】 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0066】 また、トナーの評価において、各項目は次のようにして評価した。

① 定着エネルギーの評価…まず、複写機を定着温度が標準設定温度の±30℃の範囲で変更できるように改造し、定着温度の異なる定着画像を得る。この画像の黒ベタ部を砂消しゴムで5回こすり（クロックメーターによる）、その反射濃度が0.8以上となる温度を定着温度として、定着エネルギーを算出した。

② オフセットの有無…定着エネルギーの評価のために得られた画像に、オフセットによる汚れがないかどうか調べた。

③ 巻き付きの有無…黒ベタ画像という巻き付きにとって厳しい条件で行ない、標準設定温度で定着された画像がスムーズに排出されるかどうかを調べた。

【0067】 実施例1

攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器を恒温水槽内に取り付け、この反応容器内に次の組成のものを仕込んだ。

- メタノール 108部
ポリビニルピロリドン 6部
攪拌翼を回転させポリビニルピロリドンを完全に溶解* * せた。次に、以下の組成のものを容器内に仕込んだ。
スチレン 32部
2-エチルヘキシルアクリレート 6部
n-ブチルメタクリレート 2部
ブタンジオールジメタクリレート 1.2部
チオグリセリン 0.6部
- 【0068】引き続き攪拌翼を回転させながら、容器内 ※で、水槽内を65±0.1℃に昇温し、次のものを添加
に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところ※ して重合を開始した。
アゾビスイソブチロニトリル 0.6部
メタノール 12部
- 重合開始から6時間後、次のものを滴下ロートで滴下し ★重量法により算出したところ、55.3%であった。
た。添加直前の重合液を一部サンプリングして重合率を★
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2(\text{CF}_3)_2\text{H}$ 4部
- 滴下終了後すぐに、メタノール0.1部に溶かしたアゾビスイソブチロニトリル0.04部を添加した。その後 ☆実施例1と同様の方法で重合を行なったが、途中で含フ
18時間反応を続けた後に室温に冷却して分散液を得 ッ素ビニル単量体を添加することなく20時間重合を続
た。 けた後に、室温に冷却して分散液を得た。得られた重合
【0069】得られた重合体粒子について、コールター マルチサイザー(100μmアパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径7.46μm、個数平均粒子径6.61μm、その比が1.129でシャープな粒子径分布を有する重合体粒子であった。
マルチサイザー(100μmアパチャーチューブ)にて 粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径7.54μm、個数平均粒子径6.66μm、その比が1.132でシャープな粒子径分布を有する重合体粒子であつた。
【0070】比較例1 ☆ 実施例1と同様の方法で重合を行ない、6時間後に含フ
ブタンジオールジメタクリレート 0.2部
メタノール 0.5部
- 添加直前の重合液を一部サンプリングして重量法により ◆39でシャープな粒子径分布を有する重合体粒子であつた。
重合率を算出したところ56.2%であった。その後1
8時間反応を続けた後に室温に冷却して分散液を得た。
【0072】得られた重合体粒子について、コールター マルチサイザー(100μmアパチャーチューブ)にて 粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径7.48μm、個数平均粒子径6.57μm、その比が1.1 ◆
オイルブラック860
オイルオレンジ201
- 染料投入後、そのまま室温で10時間攪拌した。
【0074】この染着液を75μmのフィルターに通して、未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを取り除き、メタノール70部、蒸留水30部の混合溶媒に再分散するという作業を2回行ない、最後にメタノール50部、蒸留水50部の混合溶媒に再分散した。濾別後風乾し黒色に着色した樹脂粒子を得た。この着色樹脂粒子100部と酸化チタン0.3部とをボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。
【0075】これらのトナーについて評価を行なった。トナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とした。画像評価はリコー社製複写機FT-4820(オイルレス機)によって行なった。実施例1の粒子からのト
- ナーで得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.20cal/cm²と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。比較例1の粒子からのトナーで得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.20cal/cm²と低いが、オフセットによる画像汚れが発生してしまった。比較例2の粒子からのトナーで得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。架橋剤が添加されたために、オフセットによる画像汚れはなかった。しかし、巻き付きにはならなかったが、定着ローラーと定着された紙とが分離しにくかったらしく、分離爪でこすられた跡が見えた。また、定着エネルギーも0.

27 cal/cm²まで上がってしまった。

【0076】実施例3

*

メタノール

90部

メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体

2部

水槽内を65℃で加熱し攪拌翼を回転させ、2時間でメチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体を完全に※

* 実施例1と同様の反応容器内に次のものを仕込んだ。

※溶解させた。その後反応容器内を室温に下げ、次のものを仕込んだ。

スチレン 24部

24部

アクリル酸メチル

16部

ジビニルベンゼン

0.4部

ヘキサデシルメルカプタン

0.1部

【0077】引き続き攪拌翼を回転させながら、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところ★

★で、水槽内を65±0.1℃に昇温して次のものを添加した。

アゾビスイソブチロニトリル

0.01部

メタノール

0.5部

添加後約15分で系内の白濁が始まり、そのままの条件☆

☆で30分反応を続けた後、次のものを添加した。

アゾビスジメチルパレロニトリル

0.4部

メタノール

6部

添加後しばらくすると白濁が強くなり、反応が加速されたことがわかった。その5時間後に、次のものをシリン◆

◆ジで添加した。

チオグリコール酸-2-エチルヘキシル

0.4部

メタノール

1.0部

添加から15時間後に室温に冷却し重合を停止した。この時の重合率を重量法により算出したところ、95.7%であった。

*

2-(N-エチルパーフロロオクタスルホアミド)エチルアクリレート

1.2部

メチルメタクリレート

12部

メタノール

33部

その後水槽内を65±0.1℃に昇温したところで、メタノール4部に溶かしたアゾビスイソブチロニトリル0.18部を添加し、再び重合を開始した。その後15時間重合を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

※4μm、個数平均粒子径5.11μm、その比が1.104であった。

【0080】実施例4

実施例3で得られた分散液100部と蒸留水20部を混合し、その中に次の染料を投入し、室温で1時間攪拌した。

【0079】得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー(100μmアパチャーチューブ)にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径5.6※

オイルブラック860

1.8部

オイルオレンジ201

0.45部

その後50℃の水槽内で5時間攪拌し、一部サンプリングして光学顕微鏡で観察したところ、内部まで均一に黒色となっていたため、室温に冷却して染着液とした。この染着液を75μmのフィルターに通して未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを除き、メタノール50部、蒸留水50部の混合溶液に再分散する作業を3回行ない、濾別後風乾し、トナーを得た。

★社製複写機IMAGIO420(定着機のオイル塗布装置を外したもの)によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.21 cal/cm²と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。このトナーの断面写真から、粒子構成成分の中に異なる成分のものが点在している様子が観察された。

【0082】実施例5

【0081】得られたトナーは、添加物を加えなくても高い帯電量が得られ、流動性も良かった。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー★

攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器を恒温水槽内に取り付け、この反応容器内に次の組成のものを仕込んだ。

メタノール

450部

ポリビニルピロリドン

20部

攪拌翼を回転させポリビニルピロリドン完全に溶解させ* * せた。次に、以下の組成のものを容器内に仕込んだ。

スチレン	140部
メチルアクリレート	50部
エチルアクリレート	10部
エチレングリコールジメタクリレート	2部
tert-ブトキシデシルメルカプタン	0.4部

【0083】引き続き攪拌翼を回転させながら、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところ※で、水槽内を65±0.1℃に昇温して、次のものを添加した。

アゾビスイソブチロニトリル	0.01部
メタノール	0.5部

添加後約15分で系内の白濁が始まり、そのままの条件★で30分反応を続けた後、次のものを添加した。

アゾビスイソブチロニトリル	3部
メタノール	50部

添加後しばらくすると白濁が強くなり、反応が加速されたことがわかった。そのまま重合を続け15時間後に室温に冷却した。この分散液の重合率を重量法により算出したところ78.6%であった（この分散液を分散液Aとする）。

☆センサー、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器内にいれ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、ポリビニルピロリドン1.6部を溶かしたメタノール40部と共に、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

【0084】分散液A140部を、攪拌翼、冷却コンデ☆

テトラフルオロプロピルアクリレート	4部
メチルアクリレート	12部
エチレングリコールジメタクリレート	0.08部

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を65±0.1℃に昇温◆して、次のものを添加して再び重合を開始した。

アゾビスイソブチロニトリル	0.24部
メタノール	0.5部

その後15時間重合を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。*08であった。

【0086】実施例6

【0085】得られた重合体粒子について、コールターマルチサイザー（100μmアパチャーチューブ）にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径6.14μm、個数平均粒子径5.54μm、その比が1.1*

まず、実施例5で得られた分散液A140部を実施例5と同様の反応器内に入れ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

2-(N-エチルパーフロオクタスルホアミド)エチルアクリレート	1.6部
スチレン	6.4部
メタノール	20部

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を65±0.1℃に昇温※して、次のものを添加して再び重合を開始した。

アゾビスイソブチロニトリル	0.12部
メタノール	0.3部

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。★であった。

【0088】実施例7

【0087】得られた分散液について、コールターマルチサイザー（100μmアパチャーチューブ）にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径5.78μm、個数平均粒子径5.09μm、その比が1.136★

まず、実施例5で得られた分散液A140部を実施例3と同様の反応器内に入れ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

トリフルオロエチルメタクリレート	1.2部
2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	2部
スチレン	2部
メタノール	13部

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温*

アゾビスイソブチロニトリル
メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0089】得られた分散液について、コールターマルチサイザー（ $100\mu\text{m}$ アパチャーチューブ）にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径 $5.24\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径 $4.65\mu\text{m}$ 、その比が1.127であった。

※

アゾビスイソブチロニトリル
メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0091】得られた分散液について、コールターマルチサイザー（ $100\mu\text{m}$ アパチャーチューブ）にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径 $5.16\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径 $4.61\mu\text{m}$ 、その比が1.119★

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸
スチレン
メタノール

滴下終了後、容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温☆

アゾビスイソブチロニトリル
メタノール

その後15時間反応を続けた後、室温に冷却して分散液を得た。

【0093】得られた分散液について、コールターマルチサイザー（ $100\mu\text{m}$ アパチャーチューブ）にて粒度分布測定を行なったところ、体積平均粒子径 $6.13\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径 $5.49\mu\text{m}$ 、その比が1.117◆

オイルブラック860
オイルオレンジ201

その後 50°C の水槽内で5時間攪拌し、一部サンプリングして光学顕微鏡で観察したところ、内部まで均一に黒色となっていたため、室温に冷却して染着液とした。この染着液を $75\mu\text{m}$ のフィルターに通して未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを除き、メタノール50部、蒸留水50部の混合溶液に再分散する作業を3回行ない、濾別後風乾し、着色樹脂粒子を得た。

【0095】実施例5の樹脂粒子からのトナーの評価
実施例8で得られた着色樹脂粒子100部に酸化チタン3部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機FT-4820によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは $0.22\text{cal}/\text{cm}^2$ と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもな

*して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0.08部
0.2部

※【0090】比較例5

実施例5～7においては、分散液Aに含フッ素ビニル単量体を添加したが、ここでは何も添加せずに容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出したところで、水槽内を $65 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に昇温して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0.08部
0.2部

★であった。

【0092】比較例6

まず、実施例5で得られた分散液A140部を実施例3と同様の反応器内に入れ、恒温水槽内に取り付け、攪拌翼を回転させた。次に、下記の組成のものを、分散液Aの入っている反応容器内に滴下した。

1.6部
14.4部
40部

☆して、次のものを添加して再び重合を開始した。

0.32部
5部

◆であった。

【0094】実施例8～10及び比較例7～8

実施例5～7及び比較例5～6で得られた各分散液80部と蒸留水20部を混合し、その中に次の染料を投入し、室温で1時間攪拌した。

1.8部
0.45部

かった。

【0096】実施例6の樹脂粒子からのトナーの評価
実施例9で得られた着色樹脂粒子は添加剤を加えなくても流動性が良かったため、乾燥だけでトナーとした。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは $0.20\text{cal}/\text{cm}^2$ と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。

【0097】このトナーの断面の電子顕微鏡写真からは粒子中に異なる種類の成分が点在していることが確認できた。このトナーの帯電量は $-38.7\mu\text{C}/\text{g}$ であり、 10°C 、15%の低温低湿の環境では殆ど帯電量の変化はなかった。一方、 30°C 、90%の高温高湿の環境では $-23.8\mu\text{C}/\text{g}$ まで帯電量は下がってしまった。

た。この帯電量が下がったトナーで画像を出したが、トナー飛散や地汚れなどの問題はなかった。

【0098】実施例7の樹脂粒子からのトナーの評価
実施例10で得られた着色樹脂粒子100部に疎水性シリカ1部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。添加剤の量は少なかったが充分な流動性があった。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは 0.20 cal/cm^2 と低く、オフセットによる画像汚れや巻き付きもなかった。

【0099】このトナーのガラス転移点を測定したところ、メインの 68°C 付近のピークの他に 80°C 付近に僅かだがピークがあった。このことから粒子中に異なる成分が存在することが予想された。更に、このトナーの断面の電子顕微鏡写真からも、粒子中の異なる種類の成分が点在していることが確認できた。

【0100】比較例5の樹脂粒子からのトナーの評価
比較例7で得られた着色樹脂粒子100部に酸化チタン3部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機FT-4820によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。また、定着エネルギーは 0.21 cal/cm^2 と低かったが、オフセットによる画像汚れがひどく、また黒ベタ画像では定着部で巻き付いて排紙されなかった。

【0101】比較例6の樹脂粒子からのトナーの評価
比較例8で得られた着色樹脂粒子100部に疎水性シリカ3部を添加し、ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって得られた画像は、解像度、ハーフトーン再現性ともに優れていた。このトナーの断面の電子顕微鏡写真からは、粒子中の異なる種類の成分が点在していることが確認できた。そのため定着が阻害されることはなく、定着エネルギーは 0.21 cal/cm^2 と低かったが、薄くオフセットが発生した。更に、黒ベタ画像では定着部で巻き付いて排紙されなかった。

【0102】比較例9
比較例8で得られた着色樹脂粒子100部とカルナバワ

ックス4部をオースターブレンダーで3分間攪拌した後、ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型に10000rpm5分間処理した。更に、疎水性シリカ5部を添加しボールミルで10分間混合攪拌してトナーを得た。このトナー3部、キャリア97部を攪拌混合して現像剤とし、リコー社製複写機IMAGIO420（定着機のオイル塗布装置を除いたもの）によって画像を出したが、転写ムラがあった。また、オフセットによる地汚れの発生はなく、排紙もスムーズであったが、定着エネルギーは 0.25 cal/cm^2 と高かった。なお、この方法によると、離型性の向上したトナーが得られるが、実施例1、3、5～7の樹脂粒子から得られるトナーと比べ、上記のような別の作業が加わり、時間がかかるという難点がある。

【0103】

【発明の効果】請求項1の樹脂粒子の製造方法は、含フッ素ビニル単量体の少なくとも1種とフッ素を含有しないビニル単量体の少なくとも1種とを分散共重合させるということにしたことから、小粒径で且つ粒子径分布の狭いフッ素含有共重合体粒子が得られる。特に本方法によって得られる樹脂粒子はトナー製造用として有用で、本樹脂粒子から充分な離型性と流動性を有し、しかもオフセットによる地汚れや定着ローラーへの巻き付きを発生しないトナーが得られる。

【0104】請求項2の樹脂粒子の製造方法は、フッ素を含有しないビニル単量体を重合させ、更に含フッ素ビニル単量体を添加して重合を進行させるということにしたことから、更に安定して、狭い粒子径分布の粒子が得られるという効果が加わる。

【0105】請求項3の樹脂粒子の製造方法は、含フッ素ビニル単量体として $-\text{SO}_2$ 基を有するものを使用したことから、新たに形成された該ビニル単量体含有共重合体部分が、以前に形成された共重合体部分と相溶せず、本方法による樹脂粒子からのトナーは、低いエネルギーの定着を阻害しないものとなる。また含フッ素ビニル単量体以外のビニル単量体の選択範囲が広がり、低温定着でオフセットの発生しないトナーがより容易に得られる。

【0106】請求項4の樹脂粒子の製造方法は、含フッ素ビニル単量体をアニオン性若しくはカチオン性単量体と共に添加するというしたこと、添加前の共重合体と相溶しない共重合体を新たに重合することができ、請求項3と同様の効果を奏する。